

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-76435

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	Z
1/02			1/02	
B 6 5 D 5/40			B 6 5 D 5/40	Z
5/56			5/56	D
// C 0 8 L 23/04	L C D		C 0 8 L 23/04	L C D
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平7-264688

(22)出願日 平成7年(1995)9月20日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 井上 徹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社

(72)発明者 富田 裕人

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社

(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 紙容器

(57)【要約】

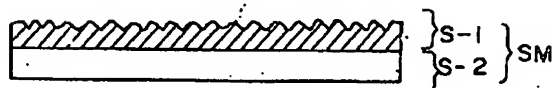
【課題】 紙容器において、内容物の味覚に悪い影響を与えることなく、滑り性をよくし、ラミネート工程、フレイムシール、充填包装機のそれぞれの適性として問題のない紙容器を提供する。

【解決手段】 密度0.890～0.925g/m<sup>3</sup>、メルトインデックス0.5～10のシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン-α・オレフィン共重合体樹脂に、密度0.930～0.965g/m<sup>3</sup>、メルトインデックス0.5～10のポリエチレンを1～10重量%ブレンドしてインフレーション法によって製膜Sし、あるいは、前記エチレン-α・オレフィン共重合体と密度0.930～0.965g/m<sup>3</sup>、メルトインデックス0.5～10のポリエチレンをブレンドした樹脂S-1と他の樹脂S-2とを共押出インフレーションによって製膜SMし、前記エチレン-α・オレフィン共重合体と密度0.930～0.965のポリエチレンをブレンドした樹脂層S又はS-1を内面にした紙容器Pとする。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が  $0.890 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが  $0.5 \sim 10$  のシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に密度が  $0.930 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが  $0.5 \sim 10$  のポリエチレンを  $1 \sim 10$  重量%ブレンドした樹脂をインフレーションによる製膜法によってフィルム化し、該フィルムを最内層としたことを特徴とする紙容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 紙容器を構成する積層体を作成する工程および容器の成形工程において、安定して使用することができ、内容物の味覚に影響を与えない材料に関するものであり、ミネラルウォーター、ウーロン茶、日本酒、焼酎等の容器として用いられる紙容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ゲーベルトップ型や、ブリック（煉瓦）型等の紙容器は、容器としての密封性、保存性、剛度或いは強度等を確保するために各種の積層体を用いて形成されるが、その一般的な仕様として、PE/紙/PE、PE/紙/PE/AL/PET/PE、PE/紙/PE/SiO<sub>x</sub> 蒸着PET/PE等があり、シーラントのPEは、LDPE、MDPEが使用されている。

〔略号は、PE：ポリエチレン、LDPE：低密度ポリエチレン、MDPE：中密度ポリエチレン、PET：ポリエステルフィルム、AL：アルミ箔、SiO<sub>x</sub>：シリカ〕。前記のシーラントとして、積層体を形成する際の加工性、容器を成形するときのヒートシール性が良い点等の利点から、最も多く用いられているのが、高圧法低密度ポリエチレン（以下、LDPEという）である。しかし、LDPEは、低分子量成分を多く含むので、該低分子量成分の一部の溶出、逆に内容物成分の吸着により内容物の味覚を劣化させることがあった。又、中密度ポリエチレン（以下、MDPEという）は、LDPEのように低分子量成分は含まないが、製函（前記紙容器の成形）の際のヒートシール温度をLDPEより高くする必要があり、高温でシールすると樹脂が酸化し、内容物の味覚に悪い影響を及ぼすことがある。

【0003】 以上のような、シーラントの問題を解決する方法として、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をシーラントとして用いる技術が提案されている。しかし、前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、一般的にフィルムとして、滑り性が悪いので、充填包装機等での製函時の機械適性に影響することがあった。対策として滑剤等を添加することにより、滑り性は改良されるが、逆に、内容物の味覚が劣化することがあるため、滑剤を添加しないで解決する方法が求められていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 シーラント層として、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -

オレフィン共重合体を用いる際に、内容物の味覚に悪い影響を与えることなく、滑り性を良くし、ラミネート工程、フレイムシール、充填包装機の適性として問題の無い紙容器を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 密度が  $0.890 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが  $0.5 \sim 10$  のシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に密度が  $0.930 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが  $0.5 \sim 10$  のポリエチレンを  $1 \sim 10$  重量%ブレンドした樹脂をインフレーションによる製膜法によってフィルム化し、該フィルムを最内層としたことを特徴とする紙容器とする。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 紙容器においては、板紙を芯素材として、種々の素材を積層した積層体を用いて容器の成形をするのが一般的であり、その積層体の構成は、例えば、（表） PE/紙/PE/AL/DL/PET/PE-S（接液面）のようなものである。〔略号、以下同じ。PE：ポリエチレン、AL：アルミ箔、DL：ドライラミネーション、PET：ポリエステルフィルム、PE-S：接液層シーラント〕前記構成のなかで、接液層であるPE-Sの材質および物性は極めて重要である。液体を主とする容器であることは、内容物が漏れないことは当然であり、更に、食品や飲料等の容器として使用する場合は内容物の味覚に悪い影響を与えてはならない。

【0007】 低密度ポリエチレンは、低分子量成分を含有しており、該低分子量成分は、ヒートシール等の加熱により特有の臭いを発生して、その臭いが内容物に移行することがあり、また、内容物の成分を選択的に吸着して、味覚に悪い影響を及ぼすことがある。そこで、シール性がよくて低分子量成分等を含有しない樹脂として、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（以下S-PEという）に着目し、接液層シーラントとして用いることにした。前述の紙、AL、PET等の各種素材フィルム等をラミネートした基材に、前記接液層シーラントとして積層するが、前記S-PEを押し出しコート法により、直接押し出す方法と、Tダイキャスト法で一旦製膜したフィルムを、ポリエチレン等によりサンドイッチラミネーションする或いはイソシアネート系接着剤によるドライラミネーションする方法、インフレーション法により製膜したフィルムを、前記のラミネーション法と同様に前記基材に貼合することができる。

【0008】 内容物に対する接液層シーラントの影響、即ち味覚を劣化させる要因として、フィルム化の際の樹脂への加熱温度の程度がある。前記直接押し出す方法は、最も高い温度に加熱し、前記Tダイキャスト製膜法の樹脂への加熱温度もかなり高温である。最も低温でフィルム化できるのがインフレーション製膜法であり、シ



ーラントとして最も多く用いられるLDPEのインフレーション法によるフィルム化の際の樹脂温を $T^{\circ}\text{C}$ とすると、その製膜法と、製膜時の樹脂温度の概略の関係は、

インフレーション法	$T^{\circ}\text{C}$
キャスト法	$T^{\circ}\text{C} + 40 \sim 50^{\circ}\text{C}$
押出コート法	$T^{\circ}\text{C} + 130 \sim 150^{\circ}\text{C}$

となり、この関係はS-PEの場合も略同じであり、加熱による樹脂の劣化に起因する味覚への影響のみから製膜法を選択すれば、インフレーション法が最も優れていると言える。

【0009】接液層シーラント用の樹脂としてS-PEを選択し、該S-PEをインフレーション法により製膜して、前記ラミネート基材とラミネートするが、接液層シーラントとして、前記S-PE単層ではなく、共押出等により、中密度ポリエチレン等との多層フィルムとし、S-PEを接液面として、基材と積層して用いると、密封性の点で効果のあることが、本発明者らの研究で明らかになっている。S-PEの単層、他の樹脂との共押出し多層のいずれの方法であっても、インフレーション法であれば、S-PEの表面状態は、鏡面となり、フィルムの巻き上げの際にフィルム同士が滑らないためにシワが入りやすく、シワが発生するとラミネート工程において支障を来す。前記直接押し出しコート法およびTダイキャスト法においては、マット加工した表面を有する冷却ロールを用いれば、フィルムの表面に前記冷却ロールのマット面が賦型されてマット面を有するフィルムを得ることができるが、前述のように加工温度が高いために、味覚への影響が心配されるのである。更に、前記基材とドライラミネートをする場合は、ラミネート面にコロナ放電等の表面処理をするが、該処理面と接液層S-PE面とがブロッキングすることがある。インフレーションによるフィルムの滑り性の改善の一般的な技法としては、滑剤等の添加剤を加えるが、味覚を重視する内容物の場合には、前記添加物の臭いが内容物が有する微妙な味覚や風味に影響を及ぼすので、これらの添加物の使用は望ましくない。

【0010】図1は、本発明の対象である紙容器の接液層シーラントの断面模式図であり、(a)は本発明によるS-PEとHDPEとをブレンドした樹脂によりインフレーション法により製膜された単層シーラント、(b)は前記ブレンド樹脂により構成される層S-1とS-PE単体または他の樹脂により構成される層からなる共押出多層シーラントSMを示す。図2は、代表的なゲーベルトップ型紙容器の外観斜視図である。本発明者らは前記S-PEの表面の滑り性の改良およびフィルム巻き取り時のブロッキング防止の方法に関して、鋭意研究の結果、密度が $0.890 \sim 0.925\text{g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 10$ のシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂に、密度が $0.930 \sim 0.965\text{g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 10$ のポリエチレン（以下、HDPEという）を $1 \sim 10$ 重量%ブレンドしてインフレーション

法で製膜をするとフィルムの表面に、滑り性を良くする凹凸を発生させることができることを見だし、かつ、このフィルムが、内容物の味覚に対し、悪い影響を及ぼすことなく、前記ラミネートの工程、包装機械適性においても、極めて良好な適性を有することを確認した。

【0011】具体的な方法としては、前記ブレンド樹脂を用いてインフレーション法にて製膜するが、前記S-PEとHDPEとのブレンドは製膜機械のホッパー内にて、攪拌しながら行ってもよいが、望ましくは、回転式ブレンダー等を用いて、均質な混合を行う。ブレンドするHDPEは、前記範囲内において、効果を示す。製膜時の樹脂温度は、S-PEの通常の温度例えば $170^{\circ}\text{C}$ 程度で行えばよい。また、前記、 $0.930 \sim 0.965\text{g/cm}^3$ の密度のHDPEの添加量は、 $1 \sim 10$ 重量%の範囲がよいが、更に好ましくは、 $3 \sim 6\%$ であり、ブレンド量が $1$ 重量%未満であると、S-PEの表面に目的にあった凹凸を設けることができず、前記ブレンド量が $10$ 重量%を超えると、製膜が不安定となり、均質なフィルムを得るのが困難になる。

【0012】以上に説明した方法により、製膜したフィルムの表面には、微少な凹凸が形成され、この凹凸によって、フィルム表面の滑り性が改善されるのである。本発明により得られるフィルム表面の凹凸についての測定は後述の実施例を含め、三次元表面粗さ・輪郭形状測定機（日本電計株式会社製）によった。この方法は、物体の表面を直接触針方式で三次元測定するものである。本発明により設けられた凹凸は、凸部と凹部の高低差が $1 \sim 3\mu\text{m}$ であれば、表面滑りがよく、フィルムとして巻取状態でのブロッキングのトラブルも発生しない。前記凹部と凸部の高低差に影響する要因は、密度が $0.890 \sim 0.925\text{g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 10$ のシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と密度が $0.930 \sim 0.965\text{g/cm}^3$ 、メルトインデックスが $0.5 \sim 10$ のポリエチレンとのブレンドにおいて、両樹脂の密度およびメルトインデックスの差の大きい方が凹凸の高低差が出やすい、又、前記ブレンドする樹脂の比において、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の比率の大きいほど凹凸の高低差が出やすい。

【0013】図1(b)は、多層の接液層シーラントにおいて本発明を適用したフィルムの断面図である。多層フィルムの接液層シーラントSMを用いる場合も最内層となるS-PE樹脂にHDPEをブレンドすることにより、S-PE表面に微少な凹凸を生成させることができる。共押出する樹脂層が、2層であっても、3層であっても少なくとも最内面の層S-1に本発明の方法により、微少な凹凸を形成させることによって、滑りのよい接液層を得ることができる。

【0014】たとえば、最内層を本発明によるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体にHDPEをブレンドした樹脂として、他の層の樹脂として密度 $0.935\text{g/cm}^3$ のポリエチレンをインフレーションによる共押出法で、厚み $(30\mu\text{m})$

／30 $\mu$ m)として製膜し、基材と積層して、ゲーベルトップ型等の容器とする工程において安定して使用することができ、また、得られた容器のトップおよびボトムのセンターシール部の段差部等における密封性も良く、内容物の味覚に影響しない接液層シーラントとなる。また、基材との貼合をドライラミネーション法とする場合には、前記密度0.935g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンの表面にコロナ放電により処理するが、フィルム製膜後、巻取りとした時に、該処理面と前記内面シーラント層の面とでブロッキングすることはない。

【0015】本発明による紙容器は、内面シーラント表面の滑り性を改善したために、例えば、ゲーベルトップ型容器の包装機において容器を成形する際に、筒貼りした状態のスリーブをフォーミング用のマンドレルに挿入してボトム部を形成後、キャリアバスケットへ供給す

構成1

PE30／紙400g／PE30／SiO<sub>x</sub>—VMPET12／DL／《S-PE／S-PE+HDPE10重量％》

構成2

①

PE30／紙400g／PE30／SiO<sub>x</sub>—VMPET12／DL／S-PE60(インフレ法・単層)

構成3

②

PE30／紙400g／PE30／SiO<sub>x</sub>—VMPET12／DL／S-PE60(キャスト法・単層)

構成4

③

PE30／紙400g／PE30／SiO<sub>x</sub>—VMPET12／AC／S-PE60(押出コート法・2回)

④

＜補足説明＞①は本発明によるインフレーションフィルムで、S-PE単体層とS-PEにHDPEを10重量％ブレンドして製膜した層との2層共押出フィルムであり、S-PE／S-PE+HDPEの厚みは30/30で合計60 $\mu$ mである。②はS-PEのインフレーションフィルムである。③はTダイキャスト法により製膜したフィルムで、製膜の際に使用した冷却ロールはマット表面のものをを用いた。④のS-PEは、30 $\mu$ mずつを2回押し出しコートして60 $\mu$ mとした。ACはアンカーコート)。④の押し出しコートの際に使用した冷却ロールもマット表面のものをを用いた。使用材料は、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体として、ダウAFFINITY PF1140(密度0.895、MI1.6、ダウケミカル株式会社製、商品名)と、密度0.930～0.965のポリエチレン(S-PE)として、三菱ポリエチ HB320(密度0.951、MI0.25、三菱化学株式会社製、商品名)とである。

【0017】製膜工程の状況としては、①、③ともに問題はなかったが、②は、フィルムの巻取りの際に、シワの発生は見られた。製膜直後に基材とラミネートしたので、シーラントでの巻取状態でのブロッキングはなかった。本実施例のサンプル作成としては支障なかった。③は、Tダイキャスト法により製膜したが、マット表面

るために、前記マンドレルからリジェクトするが、従来のインフレーション製膜によるフィルムでは、前記マンドレルへの脱着に問題を起こすことがあったが、本発明による紙容器においては、全く問題もなく、スムーズな脱着を行うことができた。

【0016】

【実施例】PE30／紙400g／PE30／SiO<sub>x</sub>—VMPET12／PEF60という仕様においてポリエチレンフィルム(PEF60)を本発明によるインフレ・S-PE／S-PE+HDPE 10重量％(多層)、通常のインフレ・S-PE(単層)、キャスト・S-PE(単層・フルマット仕様)、インフレ・S-PE／S-PE+HDPE 10重量％(多層)の3種類のフィルムを性膜サンプルを試作した。また、比較として、S-PEを押出法により基材ヘコートしたものをを用意したが、上記4種類の積層体材質構成仕様は下記の通りである。

の冷却ロールを用いたため、シワやブロッキングの現象はなかった。④は、マット表面の冷却ロールを装備した押出しコート機によりコートしたので、前記シワの発生やブロッキングはなかった。因みに、本比較例においては、30 $\mu$ mずつの2回コートを行い、計60 $\mu$ mの厚みとした。

【0018】ラミネートおよびフレームシールの状況としては、いずれも特に支障なく、内容量1.8リットルのゲーベルトップ型紙容器としてのスリーブを作成した。

【0019】充填包装機を用い、80℃に加熱したミネラルウォーターを充填したが、構成2のS-PEのインフレ製膜品のマンドレルへの脱着にやや問題があり、スムーズにできなかった。また、各構成の容器のシールチェックを実施したが、特に漏れはなかった。

【0020】各構成の滑り性および味覚に関する官能試験を以下の通り実施した。

＜滑り性のデータ＞

測定機：ヘイドン滑り測定機を用い、測定法は、ASTM 1894によった。滑り性の測定結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

表1

	摩擦係数	摩擦係数
①本発明のインフレ	0.41	0.41
②通常のインフレ	0.63	0.71
③Tダイキャスト	0.41	0.42
④押し出しコート	0.40	0.38

測定面：いずれも、接液面となるフィルム面

(結果) ②の通常のインフレによるものが、特に滑り難く、前述のように、製膜の際のシワ発生や包装機械適性が悪いなどの問題がある。③および④のフィルムは、製膜の際にいずれもマット表面を装備した冷却ロールを用いたので、滑りの点においては問題がなかった。

<官能評価> 前記の密封性および滑り性の試験に作成したと同一の材質を用い、シール部加熱温度条件も、300～360℃の温度範囲にして、内容物としては、ミネラル

ウォーターを80℃に加熱して充填し、40℃にて1ヶ月保存後、15名のパネラーによる官能評価で、味覚の劣化が、大、小、無の3段階の人数で示した。官能評価の結果を表1に示す。

(以下余白)

【0022】

【表2】

表2

	①本発明の インフレ	②通常の インフレ	③Tダイ キャスト	④押し出し コート
劣化大	0	0	3	11
劣化小	3	4	10	4
劣化無	12	11	2	0

(結果) ①および②のインフレーション法により製膜したS-PEを用いたものは、いずれも味覚の劣化が殆ど認められなかったのに対し、Tダイキャスト法および押し出しコート法によるS-PEフィルムを接液層とした紙容器においては、樹脂の酸化臭が、ミネラルウォーターに移行したと思われる味覚の劣化が見られた。以上述べたように、本発明によるフィルムを内面に積層した紙容器は、滑り性、味覚の保持の両面においてすぐれ、実用上、きわめて有用なものである。

【0023】

【発明の効果】本発明により、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂をインフレーション法により製膜しても、従来のように、滑りの悪さによる、シワの発生やブロッキング等の途中工程の支障がなくなり、又、紙容器成形時のマンドレルへの脱着もスムーズに行えるようになった。微妙な

風味を大切にする内容物を充填しても、低分子量成分のないシングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の特性がそのまま発揮され、容器の密封性の良さとともに、前記内容物の風味を損なうことの無い紙容器を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の紙容器の内面フィルムの断面拡大図。

【図2】本発明の紙容器の斜視図。

【符号の説明】

S (S-PE+HDPE) ブレンド樹脂を用いてインフレーション製膜した単層。

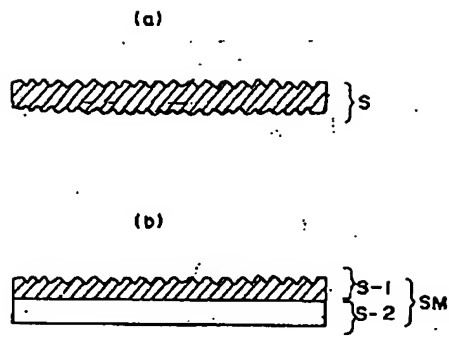
S-1 (S-PE+HDPE) ブレンド樹脂層。

S-2 S-PE又は他の樹脂層。

SM S-1とS-2の多層共押し出しフィルム。

P 紙容器。

【図1】



【図2】

